

|             |    |  |    |             |                                  |
|-------------|----|--|----|-------------|----------------------------------|
| DE 69215210 | E  |  |    | C09D-011/00 | Based on patent EP 565709        |
|             |    |  |    |             | Based on patent WO 9309194       |
| JP 2714485  | B2 |  | 14 | C09D-011/00 | Previous Publ. patent JP 6504576 |
|             |    |  |    |             | Based on patent WO 9309194       |

**Abstract:**

US 5180425 A

An aq. ink jet, ink contg. a pigment dispersion or a dye also contains 4.5-70% (based on total ink wt.) of a cosolvent which is a polyol/alkylene oxide condensate having at least 4.5 wt.% solubility in water at 25 deg.C. and being of formula (I). The pigment dispersion pref. contains a polymeric dispersant, esp. an AB or BAB acrylic block copolymer. In (I), X is H or Me; R is H, Me, Et, Pr, Bu or -CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>b</sub>H; b is 0 or 1; f is 1-6; and a+d+f(c+e) is 2-100.

Amt. of cosolvent used is esp. 5-15 wt.% and pref. (I) includes, (i) reaction prods. of glycerol with 26 mols.E0; and (ii) reaction prods. of sorbitol with 20 mols.E0.

**ADVANTAGE** - Cosolvents (I) prevent film formation on pen resistors while improving ploggage resistance and giving high print quality and reliability.

Dwg.0/0

EP 565709 B

An aqueous ink jet ink composition comprising: (a) an aqueous carrier medium; (b) a colourant which is a dye and/or a pigment dispersion comprising pigment particles stabilized by a dispersant; and (c) a cosolvent which is a polyol/alkylene oxide condensate having a solubility in water of at least 4.5 parts in 100 parts of water at 25deg.C and represented by the general formula (I); wherein X = -H or -CH<sub>2</sub>, R = -H, -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, or -CH<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>b</sub>H; b = 0 or 1, a + d + f(c + e) = 2-100; and f = 1-6, the cosolvent being present in the amount of at least 4.5% on the total weight of the ink jet ink composition.

(Dwg.0/0)

Derwent World Patents Index

© 2005 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 9359288

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平6-504576

第3部門第3区分

(43)公表日 平成6年(1994)5月26日

(51) Int.Cl.  
C 0 9 D 11/00

識別記号 庁内整理番号  
P S Z 7415-4 J

F I

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求(全15頁)

(21)出願番号 特願平5-508771  
(86) (22)出願日 平成4年(1992)11月5日  
(85)翻訳文提出日 平成5年(1993)7月2日  
(86)国際出願番号 PCT/US92/09634  
(87)国際公開番号 WO93/09194  
(87)国際公開日 平成5年(1993)5月13日  
(31)優先権主張番号 788, 141  
(32)優先日 1991年11月5日  
(33)優先権主張国 米国(US)  
(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE,  
DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M  
C, NL, SE), JP

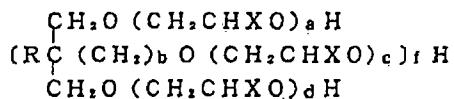
(71)出願人 イー・アイ・デュポン・ドゥ・ヌムール・  
アンド・カンパニー  
アメリカ合衆国デラウエア州 19898, ウ  
イルミントン, マーケットストリート1007  
(72)発明者 マトリック, ハワード  
アメリカ合衆国ニュージャージー州  
07732, ハイランズ, ツインライツテラス  
5デイー<sup>1</sup>  
(72)発明者 シエバード, ミーケーレ・エリーズ  
アメリカ合衆国カリフォルニア州 92029,  
エスコン ディードウ, フエリシタレイン  
1351  
(74)代理人 弁理士 高木 千嘉 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】補助溶剤としてポリオール／アルキレンオキシド縮合物を含む水性インクジェットインキ

(57)【要約】

水性担体媒質、顔料分散体又は染料及びポリオール／  
アルキレンオキシド縮合物補助溶剤からなり、熱インク  
ジェット抵抗器表面上の膜形成を除きそれにより光学  
密度の不均一性を除くインクジェットプリンター用イン  
キに関する。少なくとも5%存在する補助溶剤は25°Cで  
100部の水中で少なくとも4.5部の水中の溶解度及び一般  
式



(式中、X = -H又は-CH<sub>3</sub> ; R = -H、-CH<sub>3</sub>、-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>、  
-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>、又は-CH<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>e</sub>H ; b = 0又は1 ; a + d  
+ f (c + e) = 2~100 ; 及び f = 1~6である)を持  
ち、この補助溶剤はインクジェットインキ組成物の全重  
量に基づいて少なくとも4.5%の量存在する。これらの  
インキは熱抵抗器膜形成が全くなく、すぐれたデキャッ  
プ性能を持ち、貯蔵時安定であり、そしてすぐれた印刷  
品質を持つ像を与える。

特表平6-504576 (2)

1. (a) 水性液体媒質、  
 (b) 色料分散体又は染料；及び  
 (c) 25°Cで水100部中で少なくとも4.5部の水中の溶解度を持ち、そして一般式
 
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CHXO})_a\text{H} \\ (\text{R}\text{C}(\text{CH}_2)_b\text{O}(\text{CH}_2\text{CHXO})_c)\text{fH} \\ \text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CHXO})_d\text{H} \end{array}$$

(式中、  
 $\text{X} = -\text{H}$ 又は $-\text{CH}_3$ ；  
 $\text{R} = -\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{C}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{C}_4\text{H}_9$ 、又は $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3\text{O})_e\text{H}$ ；  
 $a = 0$ 又は1；  
 $a + d + f$  ( $c + e$ ) = 2~100；及び  
 $f = 1$ ~6である)で表されるポリオール／アルキレンオキシドである補助溶剤からなる水性インクジェットインキ組成物であって、この場合前記補助溶剤はインクジェットインキ組成物の全重量に基づいて少なくとも4.5%の量存在するインキ組成物。
2. 色料分散体が顔料と分散剤とからなる請求項1記載のインキ組成物。
3. 分散剤がポリマー分散剤である請求項2記載のインキ組成物。
4.  $a + d + f$  ( $c + e$ ) = 10~40である請求項1、2又は3のいずれか一項記載のインキ組成物。
5.  $a + d + f$  ( $c + e$ ) = 19~21である請求項1、2又は3のいずれか一項記載のインキ組成物。
6.  $a + d + f$  ( $c + e$ ) = 25~27である請求項1、2又は3のいずれか一項記載のインキ組成物。
7.  $X = -\text{H}$ 及び $-\text{CH}_3$ である請求項1、2又は3のいずれか一項記載のインキ組成物。
8.  $X = -\text{H}$ である請求項3記載のインキ組成物。
9.  $f = 1$ ~4である請求項1又は3のいずれか一項記載のインキ組成物。
10.  $f = 1$ である請求項9記載のインキ組成物。
11.  $f = 4$ である請求項9記載のインキ組成物。
12.  $b = 0$ である請求項1、2又は3のいずれか一項記載のインキ組成物。
13.  $b = 1$ である請求項1、2又は3のいずれか一項記載のインキ組成物。
14.  $R = -\text{H}$ である請求項1、2又は3のいずれか一項記載のインキ組成物。
15.  $R = -\text{CH}_3$ 又は $-\text{C}_2\text{H}_5$ である請求項1、2又は3のいずれか一項記載のインキ組成物。
16.  $R = -\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CHXO})_e\text{H}$ である請求項1、2又は3のいずれか一項記載のインキ組成物。
17.  $X = -\text{H}$ 、 $R = -\text{H}$ 、 $f = 1$ 及び $b = 0$ である請求項1、2又は3のいずれか一項記載のインキ組成物。
18.  $X = -\text{H}$ 、 $R = -\text{CH}_3$ 又は $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $f = 1$ 及び $b = 1$ である請求項1、2又は3のいずれか一項記載のインキ組成物。

(式中、 $X$ は $\text{H}$ 又は $\text{CH}_3$ であり；そして $Y$ は $\text{C}(=\text{O})\text{OR}_1$ 、 $\text{C}(=\text{O})\text{NR}_2\text{R}_3$ 又は $\text{CN}$ であり、式中、 $R_i$ は1~20個の炭素原子を持つアルキル、アリール、又はアルキルアリール基であり、そして $R_1$ 及び $R_3$ は水素又は1~9個の炭素原子を持つアルキル、アリール、又はアルキルアリール基である)のアクリルモノマーの疎水性ホモポリマー又はコポリマーであり；前記Aセグメントは少なくとも約300の数平均分子量を持ち、そして水不溶性であり；そして(b)Bセグメントは

- (1) 式
 
$$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{X})(\text{Y})$$

(式中、 $X$ は $\text{H}$ 又は $\text{CH}_3$ であり；そして $Y$ は $\text{C}(=\text{O})\text{OR}_1$ 、 $\text{C}(=\text{O})\text{NR}_2\text{R}_3$ 、 $\text{C}(=\text{O})\text{OR}_1\text{NR}_2\text{R}_3$ 又は $\text{C}(=\text{O})\text{R}_1$ であり；式中、 $R_1$ 及び $R_3$ は水素又は1~9個の炭素原子を持つアルキル、アリール又はアルキルアリール基であり； $R_2$ は1~5個の炭素原子を持つアルキルジラジカルであり；そして $R_1$ は1~20個の炭素原子を持つアルキル基であり、そして場合により1つ又はそれより多いヒドロキシル又はエーテル基を含む)のアクリルモノマーの親水性ポリマー又はその塩；又は
- (2) (1)のアクリルモノマーと式
 
$$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{X})(\text{Y})$$

(式中、 $X$ 及び $Y$ はAセグメントで定義した置換基である)のアクリルモノマーとのコポリマーであり；前記Bセグメントは少なくとも約300の数平均分子量を

特表平6-504576 (3)

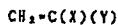
持ち、そして水溶性であるAB又はBABブロックコポリマーであり、その中で(a) Aセグメントは式 $\text{CR}_2-\text{C}(\text{X})(\text{Y})$  (式中、XはH又はCH<sub>3</sub>であり、そしてY<sub>1</sub>はC(0)OR<sub>1</sub>、C(0)NR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>又はCNであり、式中、R<sub>1</sub>は1～20個の炭素原子を持つアルキル、アリール、又はアルキルアリール基であり、そしてR<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は水素又は1～9個の炭素原子を持つアルキル、アリール、又はアルキルアリール基である)のアクリルモノマーの珠水性ホモポリマー又はコポリマーであり；前記Aセグメントは少なくとも約300の数平均分子量を持ち、そして水不溶性であり；そして(b) Bセグメントは

(1)式



(式中、XはH又はCH<sub>3</sub>であり、そしてY<sub>1</sub>はC(0)OR<sub>1</sub>、C(0)NR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>、C(0)OR<sub>1</sub>NR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>又はC(0)R<sub>4</sub>であり、式中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は水素又は1～9個の炭素原子を持つアルキル、アリール又はアルキルアリール基であり；R<sub>4</sub>は1～5個の炭素原子を持つアルキルジラジカルであり；そしてR<sub>3</sub>は1～20個の炭素原子を持つアルキルジラジカルであり、そして場合により1つ又はそれより多いヒドロキシル又はエーテル基を含む)のアクリルモノマーの親水性ポリマー又はその塩；又は

(2) (1)のアクリルモノマーと式



(式中、X及びYはAセグメントで定義した置換基で

ある)のアクリルモノマーとのコポリマーであり；前記Bセグメントは少なくとも約300の数平均分子量を持ち、そして水溶性である請求項3記載の顔料添加インキ組成物。

27. 顔料分散剤がAB又はBABブロックコポリマーであり、その中で前記ブロックコポリマーのAセグメントがメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、オクチルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、メタクリロニトリル、2-トリメチルシリコキシエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、p-トリルメタクリレート、ソルビルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、フェニルアクリレート、ベンジルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、アクリロニトリル、2-トリメチルシリコキシエチルアクリレート、グリシジルアクリレート、カーボン酸アクリレート、

含む請求項30記載の顔料添加インキ組成物。

32. 油剤//ポリオール//アルキレンオキシド結合物混合物が15～95%ポリオール//アルキレンオキシド結合物を含む請求項31記載の顔料添加インキ組成物。

33. 油剤//ポリオール//アルキレンオキシド結合物混合物が25～75%ポリオール//アルキレンオキシド結合物を含む請求項32記載の顔料添加インキ組成物。

34. インキが約0.1～8%の顔料、0.1～8%のブロックコポリマー、及び84～88.8%の水性担体媒質プラスボリオール//アルキレンオキシド結合物を含む請求項29記載の顔料添加インキ組成物。

35. Bセグメント(1つ又は複数)がブロックコポリマーの重量で約25～65%を構成する請求項3又は29のいずれか一項記載の顔料添加インキ組成物。

36. 水性担体媒質が水と少なくとも2つのヒドロキシル基を持つ少なくとも1つの水溶性有機溶剤とからなる請求項30記載のインキ組成物。

37. 顔料粒子が約0.01～1ミクロンの中央粒度(median particle size)を持つ請求項3記載の顔料添加インキ組成物。

38. 表面張力が約30～70ダイン/cmの範囲であり、そして粘度が20cPより大きくなりない請求項1、2又は3のいずれか一項記載のインキ組成物。

39. Bセグメント用中和剤が有機塩基、アルカノールアミン、アルカリ金属水酸化物、及びそれらの混合物か

## 明細書

## 発明の名称

補助溶剤としてポリオール／アルキレンオキシド結合物を含む水性インクジェットインキ

## 発明の分野

本発明はインクジェットプリンター用水性インキ、そしてより詳しくは熱インクジェットプリンター用のポリオール／アルキレンオキシド結合物を補助溶剤として含む水性着色インキに関する。これらはペン抵抗器上における膜形成に対する抵抗性を付与し、それにより熱インクジェットプリンターに長い機能寿命を与える。

## 発明の背景

インクジェット印刷は非衝撃法であり、この場合デジタル信号に反応してインキ滴がつくられ、これが紙又は透明フィルムのような基体上に付着する。インクジェットプリンター特に熱又は泡ジェットドロップオンデマンドプリンターは事務所及び家庭におけるパーソナルコンピューターの出力として広範囲に使用されている。

熱インクジェットプリンターは一組のノズルを使用し、その各々は印刷媒体に向けてインキ滴を発射する抵抗器素子を含む。水性インキの場合、圧力下で生じる水蒸気によりインキ滴が噴出する。多くの形の熱プリンターにおいて、一組のノズルが使い捨てインクカートリッジの中に置かれ、このインクカートリッジは各ノズルが数百万滴を印刷するに充分な貯蔵量のインキを持つ。従って

らなる群より選ばれる請求項3記載の顔料添加インキ組成物。

40. 界面活性剤が存在する請求項1、2又は3のいずれか一項記載のインキ組成物。

41. 着色剤が染料であり、そしてポリオール／アルキレンオキシド結合物がインクジェットインキ組成物の全重量に基づいて約5～55%である請求項1記載のインキ組成物。

42. ポリオール／アルキレンオキシド結合物がインクジェットインキ組成物の全重量に基づいて約5～25%の量存在する請求項41記載のインキ組成物。

43. ポリオール／アルキレンオキシド結合物がインクジェットインキ組成物の全重量に基づいて約5～15%の量存在する請求項42記載のインキ組成物。

44. ポリオール／アルキレンオキシド結合物がインクジェットインキ組成物の全重量に基づいて約5～10%の量存在する請求項43記載のインキ組成物。

熱抵抗器がカートリッジの長い寿命の間に均一に機能することと、すなわちインキへの熱流束に変化を生じることなく数百万滴が発射されることが重要である。印刷の品質は熱流束の程度により大きく影響される。

初期のインクジェット装置は有機溶剤を基剤とするインキを使用した。事務所と家庭の使用においては、これらの大部分がより安全で環境に対してより適合するとして水を基剤とするインキにより置き換えられた。これらのインキはノズル目詰まりを阻止するように改良された水溶性染料によりもっとも容易に着色される。

これらの染料はいくつかの重大な欠点を持つ。それは印刷したページの上でも水溶性のままであり、従って水例えば雨水及びコーヒーにより浸出されやすい。このため封筒宛名書きなどへの利用にインクジェットプリンターを使用することは躊躇される。その上、使用する多くの染料は耐光性に乏しく、事務所で使用する蛍光照明に露光した場合でさえ色あせる。

顔料添加インクジェットインキは顔料分散体を線状沈殿(flocculation)、凝集(aggregation)又は沈降に対して安定化させることができれば染料を基剤とする対照物よりも耐光性及び耐水性がすぐれる点で有利である。

熱ドロップオンデマンドインクジェットプリンターにおける顔料添加インキの一つの大きな欠点は、長時間印刷の間に抵抗器表面に顔料含有膜が形成されることである。この膜形成の結果はインキへの熱伝達の一様で連続

的な損失であり、その結果はインキ滴速度と液量の恒常的な減少となる。この現象を「減速」と称する。抵抗器の上に膜が形成されるとそれは表面を絶縁する。これは正常な印刷頻度のもとで光学濃度の低下を生じ、その結果印刷品質を低下させる。大きな無地の図形を印刷する場合、この結果プリンターがページの上から下へ進むにつれて光学濃度の減少を生じる。この現象は長時間のペン発射に伴う濃度の低下として減速の測定を可能にする(実施例の第Ⅱ部参照)。状態がよくない場合、減速は印刷图形の印刷した線を横切る徐々に進む光学濃度の減少又は退色として観察される。極端な場合、ペンは全く印刷することができない。印刷を数百万滴まで実行できるほど悪くない状態の場合、形成された膜は熱分解を受け、その結果最後には抵抗器の不調となることがある。

顔料添加インキの第二の重要な要件はノズル目詰まりが全くないことである。顔料添加インキの場合これは顔料分散体の線状沈殿から生じる。

減速を防ぐか又は遅らせる補助溶剤又は添加剤は顔料分散体とも相溶性であり、そして目詰まりなく作動を自由にするものでなければならない。それらは顔料沈殿を促進するものであってもならず、なぜならこれによりインクカートリッジの使用期間中に印刷品質に変動を生じるからである。

従って、顔料を基剤とするインキを不安定にすること

特表平6-504576 (5)

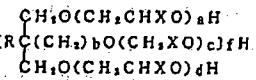
なく、熱抵抗器表面上に膜形成のない補助溶剤又は添加剤が求められている。

発明の概要

本発明で特許請求する補助溶剤は早期ノズル目詰まりの全くない安定な顔料分散体を維持する一方で、抵抗器表面における膜形成を防ぐ能力を持つ。

本発明により

- (a) 水性粗体媒質、
- (b) 顔料分散体又は染料；及び
- (c) 25°Cで水100部中で少なくとも4.5部の水中の溶解度を持ち、そして一般式



(式中、X = -H又は-CH<sub>2</sub>；

R = -H、-CH<sub>3</sub>、-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>、-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>、又は-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H；n = 1～6；a = 0～100；b = 0或1；c = 0～100；d = 0～100；f = 1～6である)で表される。

$$a + d + f + (c + e) = 2 \sim 100; \text{及び}$$

f = 1～6である)で表される。ポリオール／アルキレンオキシドである補助溶剤からなる水性熱インクジェットインキ組成物であって、この場合前記補助溶剤はインクジェットインキ組成物の全重量に基づいて4.5～55%の量存在する水性熱インクジェットインキ組成物が提供される。

これらの化合物は顔料分散体とも相溶性である。それらを使用する顔料添加インキは貯蔵時沈降又は線状沈殿を起こすことなく安定である。この補助溶剤は染料を基剤とするインクジェットインキに使用することもできる。

発明の詳述

本発明の化合物は抵抗器膜形成が実質的ではなく、すぐれた耐目詰まり性及び分散安定性を持つ顔料添加インクジェットインキに対する必要を満たす。これらの組成物から均一な印刷品質が得られ、そして熱インクジェットプリンターの機能寿命を伸ばす顔料添加インクジェットインキ組成物が得られる。

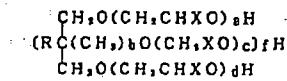
顔料添加インキは水性粗体媒質、ポリオール／アルキレンオキシド結合物補助溶剤及び通常はポリマー性のものである分散剤で安定化させた顔料粒子の水性分散液である。顔料分散液からなり、この顔料添加インキは貯蔵中及びプリンター中で長期間安定である。染料を基剤とするインキは水性粗体媒質のポリオール／アルキレンオキ

シド結合物補助溶剤及び染料からなる。このインキは特定のインクジェットプリンターの要件に適合させることにより光安定性、耐じみ性、粘度、表面張力、高い光学濃度、及び附クラスト形成性の均衡を与えることができる。得られる印刷像は同一ページ内で均一であり並びにページとページの間でも均一である。

水性粗体は水又は水とポリオール／アルキレンオキシド結合化合物以外の有機水溶性化合物との混合物からなる。

アルキレンオキシド／ポリオール結合物補助溶剤

ポリオール／アルキレンオキシド結合化合物はポリオールとアルキレンオキシドとの反応生成物である。それらは25°Cで水100部中で少なくとも4.5部の水中の溶解度を持たなければならず、そして式



(式中、X = -H又は-CH<sub>2</sub>；

R = -H、-CH<sub>3</sub>、-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>、-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>、又は-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H；n = 1～6；

b = 0又は1；

$$a + d + f + (c + e) = 2 \sim 100, \text{好みくは} 10 \sim 40,$$

いっそう好みくは19～27及び25～27であり；及び

f = 1～6である)で表される。

アルキレンオキシドはエチレン又はプロピレンオキシ

ド又は丙オキシドの組合せのいずれかである。単一のアルキレンオキシドとの反応はオキシアルキル化の程度を変化させた化合物の混合物を生成させることができ、このため説明した構造物質はある範囲のアルキレンオキシドユニットを含む平均の組成物に基づいている。プロピレン及びエチレンオキシドのランダム及びブロックコポリマー鎖を使用することができる。例えばポリオールを最初にプロピレンオキシドで始めて逐次反応させ、エチレンオキシドで終わらせることができる。ポリオールは3つ又はそれより多いヒドロキシル基を含むことができる。使用する有用なトリオールはグリセロール、トリメチロールプロパン及びトリメチロールエタンである。他の例えば1,2,4-ブタントリオール及び1,2,6-ヘキサントリオールも有用であり得る。ベンクエリトリトール是有用なテトロールである。他の物はジ-(トリメチロールプロパン)である。メチルグルコシドは有用なテトロールであり得る。グルコースは有用なペントールであり得る。ソルビトールは有用なヘキソールである。有用であり得る他のヘキソールはジベンタエリトリトールとイノシトールである。ジオールは本発明に特に適してはおらず、なぜならそれらのアルキレンオキシド結合物は一般に顔料分散体と相溶性でないからである。1つの例外はネオベンチルグルコールのアルキレンオキシド結合物である。

ポリオール／アルキレンオキシド結合物のいくつかの

特表平6-504576 (6)

化合物形成の化学に関する論論は「ポリマー科学及びエンジニアリングの事典」(John Wiley, New York, 1986), vol. 6, pp. 225~322の中のB. II. Body及びV. L. Kyllingstadによる「1,2-エボキシドポリマー」に見出される。

ポリオール／アルキレンオキシド結合物はインクジェットインキ組成物の全重量に基づいて4.5%、好みくは5~55%、いっそう好みくは5~25%、なおいっそう好みくは5~15%、そしてなおいっそう好みくは5~10%の量で存在する。ある場合においては、これを約70%ほどの水準までふやすことができる。補助溶剤の量の上限は補助溶剤の粘度特性に高度に依存する。本発明の補助溶剤は広範囲の粘度を持ち、この粘度はその都度オキシアルキル化の程度及び枝分かれの程度に依存しており、これが補助溶剤の量の上限を確立することを困難にしている。4.5~5%より少ない量では挿送と印刷品質の均一性が許容し難いものとなる。約10%より高い水準では乾燥インキ膜に残存する結合物補助溶剤による希釈により光学密度の喪失が起こり得る。

種々のポリオール／アルキレンオキシド結合物の混合物を表面張力又は粘度のようなインキの性質を均衡させるために使用することができる。この場合ポリオール／アルキレンオキシド結合物の混合物は合計で好みくはインキ組成物の4.5~55%である。

本発明のインキは抵抗器膜形成が全くなく、すぐれた

例は次の通りである。

| 製品                 | R                              | a+d+f(c+e) | b | f | 供給者 |
|--------------------|--------------------------------|------------|---|---|-----|
| Liponic® EG-1      | -H                             | 26         | 0 | 1 | A   |
| Liponic® SO-20     | -H                             | 20         | 0 | 4 | A   |
| Photonal® PHO-7148 | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 2.7        | 1 | 1 | B   |
| Photonal® PHO-7155 | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 7.4        | 1 | 1 | B   |
| Voranol® 230-660   | -CH <sub>3</sub>               | 3.0        | 1 | 1 | C   |
| Voranol® 234-630   | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 3.0        | 1 | 1 | C   |
| Fonrez® K-22-66    | -H                             | 11.8       | 0 | 4 | D   |
| Fonrez® T-279      | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 3.1        | 1 | 1 | D   |
| Fonrez® T-315      | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 4.1        | 1 | 1 | D   |
| Fonrez® ET-190     | -                              | 2.2*       | - | 1 | D   |
| Fonrez® ET-250     | -                              | 3.6*       | - | 1 | D   |

\*グリセロールはトリオールであるという仮定に基づく。

A : Lipo Chemicals Co., Paterson, NJ 07504

B : Henkel Corporation, Ambler, PA, 19002

C : Dow Chemical Co., Midland, MI 48674

D : Witco Corporation, Organics Division, New York, NY

好みくは補助溶剤は2~100の範囲のアルキレンオキシド単位の反応の程度を持つ。トリオールの場合、反応の程度2は3つのヒドロキシル基の2つのみが反応することを意味する。いっそう好みくは範囲は10~40のアルキレンオキシド単位である。最適量はポリオール中のヒドロキシル基の数の如何による。ヒドロキシル基が多い程、アルキレンオキシド単位の最適量は高い。これらの

デキャップ(decap)性能を持ち、差しく安定であり、低い粘度を持ち、すぐれた印刷品質を示し、そして乾燥後すぐれた耐水性及び耐じみ性を具える。水性組体はポリオール／アルキレンオキシド結合物以外の有機水溶性化合物を含ませることもできる。

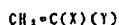
#### 分散剤

ポリマー分散剤の外に、又はその代わりに界面活性剤化合物を分散剤として使用することができます。これらはアニオン、カチオン、非イオン又は両性であることができる。非ポリマー並びにいくつかのポリマー分散剤の詳細な表が「マカッチャンの機能材料、北米版(McCutcheon's Functional Materials, North American Edition)」(Manufacturing Confection Publishing Co., Glen Rock, NJ 07452, 1990), pp. 110~129の分散剤の章に示されている。

#### ポリマー分散剤:

本発明の実施に適するポリマー分散剤はAB又はBABブロックコポリマーを含み、その中でAブロックは疎水性で顔料と連結するために設立し、そしてBブロックは親水性で水性媒質中で顔料を分散させるために設立つ。特別な適用のためのポリマーの選択は選ばれた顔料及び水性媒質の如何による。一般にこのポリマーはAB又はBABブロックコポリマーであり、その中で

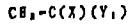
(a) Aセグメントは式



(式中、XはH又はCH<sub>3</sub>であり；そしてYはC(O)OR<sub>1</sub>、C(O)NR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>又はCNであり、式中、R<sub>1</sub>は1~20個の炭素原子を持つアルキル、アリール、又はアルキルアリール基であり；そしてR<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は水素又は1~9個の炭素原子を持つアルキル、アリール、又はアルキルアリール基である)のアクリルモノマーの疎水性ホモポリマー又はコポリマーであり；前記Aセグメントは少なくとも約300の数平均分子量を持ち、そして水不溶性であり；そして

(b) Bセグメントは

(1) 式



(式中、XはH又はCH<sub>3</sub>であり；そしてYはC(O)OH、C(O)NR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>、C(O)OR<sub>1</sub>、NR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>又はC(OR<sub>1</sub>)<sub>2</sub>であり；式中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は水素又は1~9個の炭素原子を持つアルキル、アリール又はアルキルアリール基であり；R<sub>3</sub>は1~5個の炭素原子を持つアルキルジラジカルであり；そしてR<sub>1</sub>は1~20個の炭素原子を持つアルキル基であり、そして場合により1つ又はそれより多いヒドロキシル又はエーテル基を含む)のアクリルモノマーの親水性ポリマー又はその塩；又は

(2) (1)のアクリルモノマーと式



(式中、X及びYはAセグメントで定義した置換基である)のアクリルモノマーとのコポリマーであり；前記B

セグメントは少なくとも約300の数平均分子量を持ち、そして水溶性である。Bブロック（1つ又は複数）は一般に全ブロックポリマーの重量で10～90%、好ましくは25～65%を構成する。

Aブロックは上に示した式を持つ少なくとも1つのアクリルモノマーからつくられるポリマー又はコポリマーである。 $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ は場合によりヒドロキシ、エーテル、OSI( $CH_3$ )<sub>2</sub>基、及び類似の置換基を含むことができる。選ぶことができる代表的なモノマーはメチルメタクリレート(MMA)、エチルメタクリレート(EVA)、プロピルメタクリレート、 $\alpha$ -ブチルメタクリレート(BVA又はNBMA)、ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート(ERMA)、オクチルメタクリレート、ラウリルメタクリレート(LMA)、ステアリルメタクリレート、フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)、ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、メタクリロニトリル、2-トリメチルシリキシエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート(GMA)、ロートリルメタクリレート、ソルビルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、フェニルアクリレート、ベンジルアクリレ

ート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、アクリロニトリル、2-トリメチルシリキシエチルアクリレート、グリシジルアクリレート、ロートリルアクリレート及びソルビルアクリレートを含むが、これらに限定されるものではない。好ましいAブロックはメチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレートからつくられたホモポリマー及びコポリマー、又はメチルメタクリレートのブチルメタクリレートとのコポリマーである。

Aブロックは親水性モノマー例えば $CH_2=C(X)(Y)'$ （式中、XはH又はCR<sub>1</sub>であり、そしてY'はC(O)OR<sub>2</sub>、C(O)HR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>、C(O)OR<sub>2</sub>HR<sub>1</sub>、C(OR<sub>1</sub>)<sub>2</sub>、又はそれらの塩であり、式中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>はH又はC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>アルキル、アリール又はアルキルアリールであることができ、R<sub>1</sub>はC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>アルキルジラジカルであり、そしてR<sub>2</sub>はヒドロキシ又はエーテル基を含むことができるC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>アルキルジラジカルである）を含んで溶解度にいくらか変化を生じることもある。しかしながら、Aブロック中にはAブロック又はその塩を完全に水溶性にするほど十分量の親水性モノマーが存在してはならない。

Bブロックは上に示した式の少なくとも1つのアクリルモノマーからつくられるポリマーである。代表的なモノマーはメタクリル酸(MAA)、アクリル酸、ジメチルアミノエチルメタクリレート(DMAEMA)、ジエチルアミノエチルメタクリレート、 $\alpha$ -ブチルアミノエチルメタクリレートを含む。

ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノプロピルメタクリルアミド、メタクリルアミド、アクリルアミド及びジメチルアクリルアミドを含む。メタクリル酸又はジメチルアミノエチルメタクリレートのホモポリマー又はコポリマーが好ましい。

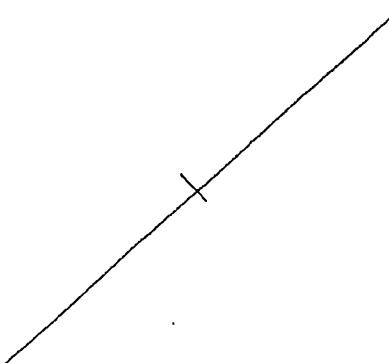
酸含有ポリマーは直接つくるか又は封鎖されたモノマーから重合後封鎖基を除くことによりつくることもできる。封鎖基を除いた後アクリル酸又はメタクリル酸を生じる封鎖されたモノマーの例はトリメチルシリルメタクリレート(TMS-MAA)、トリメチルシリルアクリレート、1-ブトキシエチルメタクリレート、1-エトキシエチルメタクリレート、1-ブトキシエチルアクリレート、1-エトキシエチルアクリレート、2-テトラヒドロビラニルアクリレート及び2-テトラヒドロビラニルメタクリレートを含む。

Bブロックは酸又はアミノ含有モノマーの他のモノマー例えばAブロックで使用されるものとのコポリマーであることができる。酸又はアミノモノマーはBブロック組成の10～100%、好ましくは20～100%の範囲で使用することができる。Bブロック（1つ又は複数）は一般にブロックポリマーの重量で10～90%、好ましくは25～65%を構成する。

本発明の実施に有用なブロックコポリマーは20,000より低く、好ましくは15,000より低く、そして代表的には

1,000～3,000の範囲の数平均分子量を持つ。好ましいブロックコポリマーはA及びBブロックの各々が500～1500の範囲の数平均分子量を持つ。

選ばれる代表的なAB及びBABブロックコポリマーは下表の物を含み、そこに挙げた数値は各々のモノマーの重合の程度を示す。二重斜線はブロック間の分離を表し、そして単一斜線はランダムコポリマーを表す。例えばMMA//MMA/MMA 10//5//7.5は10モノマー単位の長さで分子量が1000であるMMAのAブロック並びに5モノマー単位のMMA及び7.5単位のMAAを含むMMAとMAAとのコポリマーであって、その分子量が1145であるBブロックを持つABブロックポリマーである。



## 特表平6-504576 (8)

| ABブロックポリマー           | 分子量  |                       |      |
|----------------------|------|-----------------------|------|
| EHMA//EHNAA//MAA     |      | BMA//MMA//MMA         |      |
| 3//3/5               | 1618 | 15//15/5              | 4060 |
| 5//2.5//2.5          | 1700 | 15//7.5/3             | 3140 |
| 5//5/10              | 2840 | 10//5/10              | 2780 |
| 20//10//10           | 6800 | MMA//MMA//MMA         |      |
| 15//11//22           | 7040 | 10//5/10              | 2360 |
| EHMA//LMA//MMA       |      | 10//5/5               | 1930 |
| 10//10//12           | 5552 | 10//5/7.5             | 2150 |
| EHMA//MMA//EHMA//MMA |      | 20//5//7.5            | 3150 |
| 10//5//5//12         | 4502 | 15//7.5/3             | 2770 |
| EHMA//MMA//MMA       |      | MMA//EHMA//MMA        |      |
| 5//5//10             | 2350 | 5//5//10              | 2350 |
| 5//10//10            | 2850 | 10//5//10             | 2850 |
| EHMA//MMA            |      | BMA//MMA//BMA//MMA    |      |
| 15//5                | 3400 | 5//5//5//10           | 2780 |
| BMA//BMA//MMA        |      | BMA//MMA              |      |
| 6//2.5//2.5          | 1280 | 10//10                | 2260 |
| 10//5//10            | 3000 | BMA//DMEA//MMA        |      |
| 20//10//20           | 6000 | 15//7.5/3             | 3360 |
| 15//7.5/3            | 3450 | 7.5//7.5/3            | 2300 |
| 5//5//10             | 2300 | 15//7.5//7.5          | 3750 |
| 5//10//5             | 2560 | BMA//BMA//DMAEMA      |      |
|                      |      | 10//5//10             | 3700 |
|                      |      | BMA//BMA//DMAEMA//MMA |      |
|                      |      | 10//5//5//5           | 2635 |

BABブロックポリマー：  
 BMA//MMA//BMA//BMA//MMA  
 5//10//10//5//10 4560  
 MMA//MMA//MMA//MMA//MMA  
 5//7.5//10//5//7.5 3290

好みしいブロックポリマーはメチルメタクリレート//メチルメタクリレート//メタクリル酸(10//5//7.5)、2-エチルヘキシルメタクリレート//2-エチルヘキシルメタクリレート//メタクリル酸(5//5//10)、n-ブチルメタクリレート//n-ブチルメタクリレート//メタクリル酸(10//5//10)、n-ブチルメタクリレート//メタクリル酸(5//10//10)、エチルヘキシルメタクリレート//メチルメタクリレート//メタクリル酸(5//10//10)、n-ブチルメタクリレート//2-ヒドロキシエチルメタクリレート//メタクリル酸(5//10//10)、n-ブチルメタクリレート//2-ヒドロキシエチルメタクリレート//メタクリル酸(15//7.5//3)、メチルメタクリレート//エチルヘキシルメタクリレート//メタクリル酸(5//5//10)、及びブチルメタクリレート//ブチルメタクリレート//ジメチルアミノエチルメタクリレート(10//5//10)である。

Bブロックを水性媒質中で可溶化するには、Bブロックに含まれる酸又はアミノ基のいずれかの塩をつくることが必要である。酸モノマーの塩は有機塩基例えばモノ、ジ及びトリメチルアミン、モルホリン、n-メチルモルホリン；アルコールアミン例えばジメチルエタノールアミン(DMEA)、メチルジエタノールアミン、モノ、ジ及びトリエタノールアミン；ビリジン；水酸化アンモニウム；テトラアルキルアンモニウム塩例えばテトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウム

特表平6-504576 (9)

ヒドロキシド：アルカリ金属例えばリチウム、ナトリウム及びカリウムなどから選ばれる反対成分を用いてつくることができる。好ましい中和剤はジメチルエタノールアミン及び水酸化ナトリウム及びカリウムを含み、特に水酸化カリウムは熱インクジェットプリンターに使用するインキ用として好ましい。アミノモノマーの塩は有機酸例えば酢酸、甘酸、シュウ酸、ジメチロールプロピオン酸、ハロゲン例えは塩化物、フッ化物及び臭化物、及び他の無機酸例えは硫酸、硝酸、リン酸などから選ばれる反対成分を用いてつくることができる。アミノ基をテトラアルキルアンモニウム塩に変換することも可能である。酸基及びアミノ基の両方を含むポリマーである両性ポリマーはそのまま使用するか又は酸又は塩基のいずれかを添加して中和することができる。

AB及びBABポリマーは逐次重合法例えはアニオン重合又はWebster、米国特許4,608,880に記述されたグループ移動重合(group transfer polymerisation)により組合よくつくることができ、その開示は参照により本明細書に組み入れる。このようにつくられたポリマーは正確に調節された分子量、ブロックの大きさ及び極めてせまい分子量分布を持つ。代表的にはポリマーは2より小さく一般に約1.0～1.4の分散度を持つ。分散度はポリマー重量平均分子量をその数平均分子量で割った値である。数平均分子量はゲル透過クロマトグラフィー(GPC)により求めることができる。AB又はBABブロックポリマーはフ

リーラジカル重合でつくることもでき、この場合開始ユニットは2つの明らかに異なる直度で重合を開始する2つの異なる部分からなる。しかしながら、この方法はブロックコポリマーのホモポリマー及び結合反応生成物(coupled products)による汚染を起こすことがある。

ABブロックポリマーは慣用的なアニオン重合法を用いてつくることもでき、この方法ではコポリマーの第一のブロックが形成され、そして第一のブロックの完成後第二のモノマーの流れが始まってその後のポリマーのブロックが形成される。この場合低い反応温度例えは0～-70°Cに維持して副反応を最小にし、そして所望の分子量のブロックを形成させる。

多くのこれら的方法、特にグループ移動重合法においては、開始剤は非官能性であること、酸基を含むこと(そのまま又は封鎖された形態で使用される)又はアミノ基を含むことができる。疎水性Aブロック又は親水性Bブロックのいずれを最初につくってもよい。BABブロックポリマーもアニオン重合法又はグループ移動重合法により、最初にBブロックの一つを重合させ、次いで疎水性Aブロックを重合させ、次いで第二のBブロックを重合させてつくることができる。

ランダムコポリマーは分散剤として使用することができるが、それらは顔料分散体を安定化させる点で有効ではない。これらの内で挙げができるのはマレイン酸の半エステル/スチレンコポリマー、リグニンスルホ

ン酸銅塩体及びアクリル及びメタクリル酸のステレンとのコポリマーである。

#### 着色剤

着色剤は好ましくは顔料又は水不溶性染料である。この着色剤は水溶性顔料又は染料及び顔料との組合せとすることもできる。

#### 顔料：

幅広い種々の有機及び無機顔料を単独又は組合せでインキをつくるために選ぶことができる。本明細書で使用する用語「顔料」は不溶性着色剤を意味する。この顔料粒子は十分に小さくてインクジェット印刷装置特に直線が通常10ミクロン～50ミクロンの噴出用ノズルをインキが自由に流れることができる。粒度も顔料分散体の安定性に影響を与える、これはインキの寿命の期間を通じて重要である。微粒子のブラウン運動は粒子の沈降を防止するのを助ける。最大色濃度のためにも小粒子を使用するのが望ましい。有用な粒度の範囲は約0.005ミクロン～15ミクロンである。好ましくは顔料の粒度は0.005～5ミクロン、次に好ましくは0.005～1ミクロン、そしてもっとも好ましくは0.005～0.3ミクロンの範囲にあるべきである。

選ばれた顔料は乾燥又は湿潤形態で使用することができる。例えは、顔料は通常水性媒質中で製造され、その結果顔料は水湿潤プレスケーキとして得られる。プレスケーキ形態の場合、顔料は乾燥形態における程複雑しな

い。従って、水湿潤プレスケーキ形態の顔料は乾燥顔料からインキを製造する工程における多くの解凝聚を必要としない。本発明の実施に使用することができる代表的な市販の乾燥顔料は下表の物を含む。

## 特表平6-504576 (10)

| 顔料銘柄名                 | 製造業者       | 顔料カラーインデックス |
|-----------------------|------------|-------------|
| バーマネントイエロー DRG        | Hoechst    | イエロー 12     |
| バーマネントイエロー GR         | Hoechst    | イエロー 13     |
| バーマネントイエロー G          | Hoechst    | イエロー 14     |
| バーマネントイエロー HCG-71     | Hoechst    | イエロー 16     |
| バーマネントイエロー GG         | Hoechst    | イエロー 17     |
| ハンザイエロー RA            | Hoechst    | イエロー 73     |
| ハンザブリリアントイエロー 56X-02  | Hoechst    | イエロー 74     |
| Daiamer®イエロー YT-858-D | Heubach    | イエロー 74     |
| ハンザイエロー X             | Hoechst    | イエロー 75     |
| Novoper®イエロー HR       | Hoechst    | イエロー 83     |
| Chromophthal®イエロー 3G  | Ciba-Geigy | イエロー 93     |
| Chromophthal®イエロー GR  | Ciba-Geigy | イエロー 95     |
| Novoper®イエロー FGL      | Hoechst    | イエロー 97     |
| ハンザブリリアントイエロー 10GX    | Hoechst    | イエロー 98     |
| バーマネントイエロー GSR-01     | Hoechst    | イエロー 114    |
| PVファストイエロー H2G-01     | Hoechst    | イエロー 120    |
| Chromophthal®イエロー 8G  | Ciba-Geigy | イエロー 128    |
| Irgazin®イエロー SGT      | Ciba-Geigy | イエロー 129    |
| Bostaper®イエロー H4G     | Hoechst    | イエロー 151    |
| Bostaper®イエロー R2G     | Hoechst    | イエロー 154    |
| Bostaper®イエロー H6G     | Hoechst    | イエロー 175    |
| PVファストイエロー HG         | Hoechst    | イエロー 180    |
| L74-1357イエロー          | Sun Chem.  |             |
| L75-1331イエロー          | Sun Chem.  |             |
| L74-2377イエロー          | Sun Chem.  |             |

| 顔料銘柄名                       | 製造業者       | 顔料カラーインデックス |
|-----------------------------|------------|-------------|
| Bostaper®オレンジ CR            | Hoechst    | オレンジ 49     |
| Pellogen®オレンジ               | BASF       | オレンジ 51     |
| Irgalite®ルーピン 4BL           | Ciba-Geigy | レッド 57 : 1  |
| Quindo®マゼンタ                 | Nobay      | レッド 122     |
| Indofast®ブリリアントスカーレット       | Nobay      | レッド 123     |
| Bostaper®スカーレット G0          | Hoechst    | レッド 168     |
| バーマネントルーピン PGB              | Hoechst    | レッド 184     |
| Monastral®マゼンタ              | Ciba-Geigy | レッド 202     |
| Monastral®スカーレット            | Ciba-Geigy | レッド 207     |
| Heliogen®ブルー L 6801P        | BASF       | ブルー 15 : 2  |
| Heliogen®ブルー NBD 7010       | BASF       | ブルー 15 : 3  |
| Heliogen®ブルー K 7090         | BASF       | ブルー 15 : 3  |
| Heliogen®ブルー L 7101P        | BASF       | ブルー 15 : 4  |
| Pellogen®ブルー L 6470         | BASF       | ブルー 60      |
| Neucophthal®ブルー G, XBT-583D | Heubach    | ブルー 16 : 3  |
| Heliogen®グリーン K 8683        | BASF       | グリーン 7      |
| Heliogen®グリーン L 9140        | BASF       | グリーン 36     |
| Monastral®バイオレット R          | Ciba-Geigy | バイオレット 19   |
| Monastral®レッド B             | Ciba-Geigy | バイオレット 19   |
| Quindo®レッド R6700            | Nobay      | バイオレット 19   |
| Quindo®レッド R6713            | Nobay      | バイオレット 19   |
| Indofast®バイオレット             | Nobay      | バイオレット 23   |
| Monastral®バイオレットマルーン B      | Ciba-Geigy | バイオレット 42   |
| Monarch®1400                | Cabot      | ブラック 7      |
| Monarch®1300                | Cabot      | ブラック 7      |

| 顔料銘柄名          | 製造業者      | 顔料カラーインデックス |
|----------------|-----------|-------------|
| Monarch®1100   | Cabot     | ブラック 7      |
| Monarch®1000   | Cabot     | ブラック 7      |
| Monarch® 900   | Cabot     | ブラック 7      |
| Monarch® 880   | Cabot     | ブラック 7      |
| Monarch® 800   | Cabot     | ブラック 7      |
| Monarch® 700   | Cabot     | ブラック 7      |
| レーブン 7000      | Columbian | ブラック 7      |
| レーブン 5750      | Columbian | ブラック 7      |
| レーブン 5250      | Columbian | ブラック 7      |
| レーブン 5000      | Columbian | ブラック 7      |
| レーブン 3500      | Columbian | ブラック 7      |
| カラーブラック FB 200 | Degussa   | ブラック 7      |
| カラーブラック FB 2   | Degussa   | ブラック 7      |
| カラーブラック FB 27  | Degussa   | ブラック 7      |
| カラーブラック FB 1   | Degussa   | ブラック 7      |
| カラーブラック FB 18  | Degussa   | ブラック 7      |
| カラーブラック S 180  | Degussa   | ブラック 7      |
| カラーブラック S 170  | Degussa   | ブラック 7      |
| スペシャルブラック 6    | Degussa   | ブラック 7      |
| スペシャルブラック 5    | Degussa   | ブラック 7      |
| スペシャルブラック 4A   | Degussa   | ブラック 7      |
| プリンティックス U     | Degussa   | ブラック 7      |
| プリンティックス V     | Degussa   | ブラック 7      |
| プリンティックス 140U  | Degussa   | ブラック 7      |
| プリンティックス 140Y  | Degussa   | ブラック 7      |
| Tipure® R-101  | Du Pont   | ホワイト 6      |

水溶性プレスケーキの形態で使用することができる代表的な市販の顔料はNeucophthal®ブルーBT-585-P、トルイジンレッド Y (C.I. ピグメントレッド 3)、Quindo®マゼンタ (ピグメントレッド 122)、マゼンタ RV-6831プレスケーキ (Nobay Chemical, Harmon Division, Haledon, NJ)、Sunfast®マゼンタ 122 (Sun Chemical Corp., Cincinnati, OH)、Indo®ブリリアントスカーレット (ピグメントレッド 123, C.I. No. 71145)、トルイジンレッド B (C.I. ピグメントレッド 3)、Watchung®レッド B (C.I. ピグメントレッド 48)、バーマネントルーピン PGB13-1731 (ピグメントレッド 184)、Hansa®イエロー (ピグメントイエロー 98)、Delsaam®イエロー YT-858-P (ピグメントイエロー 74, C.I. No. 11741)、Sunbrite®イエロー 17 (Sun Chemical Corp., Cincinnati, OH)、トルイジンイエロー G (C.I. ピグメントイエロー 1)、ピグメントスカーレット (C.I. ピグメントレッド 60)、オーリックブラウン (C.I. ピグメントブラウン 6)などを含む。黒色顔料例えばカーボンブラックは一般に水性プレスケーキの形態で入手することはできない。

金属又は金属酸化物の微粒子も本発明の実施に使用することができる。例えば、金属及び金属酸化物は活性インクジェットインキの製造に適している。微細粒度の酸化物例えばシリカ、アルミナ、チタニアなども選ぶことができる。その上、微粉粹金属粒子例えば銅、鉄、鋼、

特表平6-504576 (11)

アルミニウム及び合金を適当な使用のために選ぶことができる。

染料:

水性インクジェットインキに通常使用する染料は例えば酸性、直接、食用及び反応性染料を含む。

挙げることができるいくつかの有用な染料は  
C.I. 食品用黒 1 及び 2、

C.I. 酸性黒 7、24、26、48、52、58、60、107、109、  
118、119、131、140、155、156及び187、

C.I. 飽和黒 17、19、32、38、51、71、74、75、112、  
117、154、163及び188、

C.I. 酸性赤 1、8、17、32、35、37、42、57、92、  
115、119、131、133、134、154、186、249、264及び  
256、

C.I. 直接赤 37、63、75、79、80、83、99、220、224及  
び 227、

C.I. 酸性紫 11、34及び 75、

C.I. 直接紫 47、48、51、90及び 94、

C.I. 反応性赤 4、23、24、31及び 58、

C.I. 酸性青 9、29、62、102、104、113、117、120、  
175及び 183、

C.I. 直接青 1、6、8、15、25、71、76、78、80、86、  
90、106、108、123、163、165、199及び 226、

C.I. 反応性青 7 及び 13、

C.I. 酸性青 3、17、19、23、25、29、38、49、59、61

及び 72、

C.I. 直接黄 27、28、33、39、58、86、100及び 142、

C.I. 反応性黄 2 である。

水性担体媒質

水性担体媒質は水又は水及びポリオール／アルキレンオキシド結合物補助溶剤以外の少なくとも 1 つの水溶性有機溶剤の混合物である。

脱イオン水が通常使用される。水及び水溶性有機溶剤の適当な混合物の選択は特別な適用の要件、例えば所要の表面張力及び粘度、選択した顔料、顔料添加インクジェットインキの乾燥時間、及びその上にインキを印刷する紙の種類の如何による。

挙げができる水溶性有機溶剤の代表的な例は(1)アルコール例えばメチルアルコール、エチルアルコール、n-ブロピルアルコール、イソブロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、フルフリルアルコール及びテトラヒドロフルフリルアルコール；(2)ケトン又はケトアルコール例えばアセトン、メチルエチルケトン及びジアセトンアルコール；(3)エーテル例えばテトラヒドロフラン及びジオキサン；(4)エスチル例えば酢酸エチル、乳酸エチル、エチレンカーポネット及びプロピレンカーポネット；(5)多価アルコール例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、テトラエチ

ングリコール、ポリエチレングリコール、グリセロール、2-メチル-2,4-ヘキサンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール及び1,2,4-ブタンジオール；(6)アルキレングリコールから誘導される低級アルキルモノマー又はジエーテル、例えばエチレングリコールモノーメチル(又は-エチル)エーテル、ジエチレングリコールモノーメチル(又は-エチル)エーテル、プロピレングリコールモノーメチル(又は-エチル)エーテル、トリエチレングリコールモノーメチル(又は-エチル)エーテル及びジエチレングリコールジ-メチル(又は-エチル)エーテル；(7)窒素含有環状化合物例えばピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、及び1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン；及び(8)硫黄含有化合物例えばジメルスルホキシド及びテトラメチレンスルボンを含む。

少なくとも 2 つのヒドロキシル基を持つ水溶性有機溶剤例えばジエチレングリコール及び水の混合物が水性担体媒質として好ましい。水、ジエチレングリコール及びポリオール／アルキレンオキシド結合物の混合物の場合、担体媒質プラスポリオール／アルキレンオキシド結合物は通常、約 30% 水 // / 70% 溶剤 // ポリオール／アルキレンオキシド結合物混合物から約 82% 水 // / 8% 溶剤 // ポリオール／アルキレンオキシド結合物混合物までを含む。好ましい比率は約 60% 水 // / 40% 溶剤 // ポリオール／アルキレンオキシド結合物混合物から約 92% 水 // / 8% 溶剤 // ポリオール／アルキレンオキシド結合物混合物まで

である。溶剤 // ポリオール／アルキレンオキシド結合物混合物は 15~85%、好みしくは 25~75% のポリオール／アルキレンオキシド結合物を含む。

百分率は水性担体媒質プラスアルキレンオキシド／ポリオール結合物の全質量に基づく。

他の成分

インキは他の成分を含むことができる。例えば界面活性剤を、浸透を最大にするのみならず表面張力を変えるために使用することができる。しかしながら、それらは顔料添加インキを不安定にすることもある。界面活性剤はアニオン性、カチオン性、両性又は非イオン性であることができる。有用な界面活性剤は Manufacturing Confectioners Publishing Company, Glen Rock, NJ から出版された「マカッティンの乳化剤及び洗浄剤 (McCutcheon's Emulsifiers and Detergents)」から選ぶことができる。界面活性剤の選択は印刷する紙の種類に高度に依存する。当業者は印刷に使用する特定の紙に適する界面活性剤を選ぶことができる。

例えば、Kead Company, Dayton, OH が製造する 1057 型と称するギルバートボンド紙(紙 25%)に印刷するには次の界面活性剤が有用であることを見出した。

## 特表平6-504576 (12)

| 供給者               | 商品名              | 説明   | 供給者           | 商品名                              | 説明                       |
|-------------------|------------------|--|---------------|----------------------------------|--------------------------|
| Air Products      | Surlynol®465H    | エトキシル化テトラメチルデシジオール   | Rohm & Haas   | Triton®X-102                     | オクチルフェノキシポリエトキシエタノール     |
|                   | Surlynol®CT-136  | アセチレン性ジオールアニオン界面活性剤混合物   |               | Triton®X-114                     | オクチルフェノキシポリエトキシエタノール     |
|                   | Surlynol®GA      | アセチレン性ジオール混合物  | Union Carbide | Silwet®L-7600                    | ポリアルキレンオキシド修飾ポリジメチルシリコサン |
|                   | Surlynol®TG      | エチレングリコール中のアセチレン性ジオール混合物                                       |               | Silwet®L-7607                    | ポリアルキレンオキシド修飾ポリジメチルシリコサン |
|                   | Aerosol®OT       | スルホコハク酸ナトリウム塩のジオクチルエステル  |               | Silwet®L-77                      | ポリアルキレンオキシド修飾ポリジメチルシリコサン |
| Cyanimid          | Aerosol®MA-80    | スルホコハク酸ナトリウム塩のジヘキシルエステル<br>Aerosol®MA-80/Aerosol®OT<br>2/1の混合物 |               | UCON®WL 1281                     | ポリアルキレングリコール             |
|                   |                  |  | R.R. Grace    | Hampshire Div.,<br>Hapsosyl®Lide | ラウリオイルイミノジ酢酸             |
| Du Pont           | Duponol®RA       | 強化されたエーテルアルコール硫酸エステルナトリウム塩                                     |               |                                  |                          |
| Ester             | Merpol®A         | エチレンオキシド結合物  |               |                                  |                          |
|                   | Merpol®LF-H      | ポリエーテル   |               |                                  |                          |
|                   | Merpol®SE        | エトキシル化アルコール  |               |                                  |                          |
|                   | Merpol®SH        | エチレンオキシド結合物  |               |                                  |                          |
|                   | Zelec®HK         | アルコールリン酸エステル   |               |                                  |                          |
| Fisher Scientific | ポリエチレングリコール 3350 |  |               |                                  |                          |
|                   | ポリエチレングリコール 400  |  |               |                                  |                          |
|                   | ポリエチレングリコール 600  |  |               |                                  |                          |
| ICI               | Renex®30         | ポリオキシエチレン(12)<br>トリデシルエーテル                                     |               |                                  |                          |
|                   | Synthrapol®XB    | ポリオキシエチレンアルキシアルコール   |               |                                  |                          |
| Rohm & Haas       | Triton®CP 10     | アルキルアリールポリエーテル   |               |                                  |                          |
|                   | Triton®CP 21     | アルキルアリールポリエーテル   |               |                                  |                          |
|                   | Triton®N-111     | ノニルフェノキシポリエトキシエタノール  |               |                                  |                          |

剂が存在しない場合及び顔料解離の必要がない場合を除いていくつか同じ因子が適用される。染料を基剤とするインキは分散装置よりはむしろ十分に搅拌される容器で製造される。ポリオール／アルキレンオキシド結合物並びに他の補助溶剤を分散の間に存在させることができる。

分散工程は水平ミニミル、ボールミル、アトライター中で、又は混合物を液体ジェット相互作用室内の多数のノズルを少なくとも1000psiの液圧で通して、水性担体顔料中の顔料粒子の均一な分散液をつくることにより達成することができる。

一般に顔料添加インクジェットインキは濃縮形態でつくるのが望ましい。濃縮した顔料添加インキはその後インクジェットインキ印刷装置における使用に適する濃度に希釈される。この方法は装置に比較してより大量の顔料添加インキの製造を可能にする。顔料分散液を溶剤中でつくる場合、それを水及び場合により他の溶剤で希釈して適当な濃度にする。顔料分散液を水でつくる場合、追加の水又は水溶性溶剤のいずれかで希釈して所望の濃度の顔料分散液をつくる。希釈によりインキは特定の使用のための望ましい粘度、色、色相、彩度強度(saturation strength)、及び印刷面積被覆化力に調節される。

有機顔料の場合、大部分の熱インクジェット印刷使用に対してはインキは全インキ組成物の重量で約30%までであるが一般には重量で約0.1~15%、好みしくは約0.1

水性インキには、界面活性剤を0.01~5%好みしくは0.2~2%量添加することができる。

殺菌剤は微生物の増殖を阻止するため添加することができる。Dowcides®(Dow Chemical, Midland, MI 48674), Ocidines®(Olin Corp., Cheshire, CT 06410), Hopcocides®(Henkel Corp., Ambler, PA 19002), Troyssans®(Troy Chemical Corp., Newark, NJ 17105)及び安息香酸ナトリウムを使用することができる。

その上、EDTAのような金属イオン封鎖剤を重金属不純物の有害な影響を除くために含ませることもできる。

インキの製造

顔料添加インキは水に選択した顔料(1種又は複数種)及び分散剤を予備混ぜて製造する。染料の場合、分散

~8%の範囲の顔料を含むことができる。無機顔料を選択する場合、インキは有機顔料を含むインキと比較してより高い重量百分率の顔料を含む傾向があり、そしてある場合にはほぼ70%の高さになることがあるが、これは無機顔料が一般に有機顔料より高い比重を持つからである。アクリルブロックポリマーは全インキ組成物の重量で約0.1~30%、好みしくは約0.1~8%の範囲で存在する。ポリマーの量が高くなり過ぎると、インキの色の濃さは許容し難いものとなり、そして所望のインキ粘度を維持することが困難になる。顔料粒子の分散安定性はアクリルブロックコポリマーが十分量存在しない場合悪い影響を受ける。水性担体培地プラスポリオール／アルキレンオキシド補助溶剤の量はインキの全重量に基づいて、有機顔料を選択する場合約70~99.8%、好みしくは約94~99.8%であり、無機顔料を選択する場合約25~99.8%、好みしくは70~99.8%であり、そして染料を選択する場合80~99.8%の範囲である。

他の添加剤例えば界面活性剤、殺菌剤、潤滑剤、キレート剤及び粘度改質剤をインキに添加することができる。場合により、他のアクリル及び非アクリルポリマーを耐水性及び耐じみ性のような性質を改質するために添加することができる。

噴出速度、液滴の分散長さ(separation length)、液滴の大きさ、及び流れ安定性はインキの表面張力及び粘度により大きく影響される。インクジェット印刷装置を

特表平6-504576(13)

用いる使用に適する顔料添加インクジェットインキは約20ダイイン/cm<sup>2</sup>～約70ダイイン/cm<sup>2</sup>、いっそう好みしくは約30ダイイン/cm<sup>2</sup>～約70ダイイン/cm<sup>2</sup>の範囲の表面張力を持たなくてはならない。許容される粘度は20cPより大きくなく、好みしくは約1.0cP～約10.0cPの範囲である。このインキは広い範囲の噴出条件、すなわち熱インクジェット印刷装置の駆動電圧及びバルス幅と適合する物理特性を持つ。このインキは熱インクジェットプリンターにおいて減速を除くように設計されているが、それを圧電式ドロップオンデマンドプリンター又は連続式プリンターではたくように変更することができる。このインキは長期間すぐれた貯蔵安定性を示し、インクジェット装置内で詰まることがない。像記録材料例えば紙、布、フィルムなどの上へのインキの固着は迅速且つ正確に行うことができる。

印刷したインキ像は明るい色調、高く且つ均一な光学濃度、すぐれた耐水性と耐光性を持ち、そしてインクカートリッジの寿命の間そのような状態を保つ。その上、このインキは接触するインクジェット印刷装置の部品を腐蝕することがなく、そして本質的に無臭且つ無毒である。

本発明は次の実施例によりさらに例証するが、これに限定されるものではない。

表「実施例」

I. 分散剤の製造：

ノーブルメタクリレート及びメタクリル酸のブロックコポリマーを次のように製造した。

3750グラムのテトラヒドロフラン、7.4グラムのp-キシレンを機械的攪拌器、温度計、通常導入孔、乾燥管出口、及び添加用漏斗を備えた12リッターのフラスコに添加した。次いで触媒、m-クロロ安息香酸テラブチルアンモニウム及びアセトニトリル中1.0M溶液の3.0mLをフラスコに添加した。291.1グラム(1.25M)の開始剤、1,1-ビス(トリメチルシリキシ)-2-メチルプロパンを注入した。m-クロロ安息香酸テラブチルアンモニウム及びアセトニトリル中1.0M溶液の3.0mLからなるフィードIを開始し、150分間添加した。1876g(12.5M)のトリメチルシリルメタクリレートからなるフィードIIを0.0分から開始し、35分間にわたって添加した。フィードII完了後180分に99%を超えるモノマーが反応した。

1772g(12.5M)のブチルメタクリレートからなるフィードIIIを開始し、30分間にわたって添加した。

400分に、780グラムの乾燥メタノールを上記溶液に添加し、そして蒸留を始めた。蒸留の第一段階の間、55℃より低い沸点の物質の1300.0グラムがフラスコから除かれた。54℃の沸点を持つメトキシトリメチルシリランの除かれるべき理論量は1144.0グラムであった。第二段階の間蒸留を継続し、その間沸点は76℃に上昇した。5100グラムのイソプロパノールを蒸留の第二段階の間添加した。合計で7427グラムの溶媒が除かれた。生じた樹脂溶液を

直接次工程で使用した。それは50%の固体を含み、そして以下B. I. 工程2：

て固体のグラム当たり4.65ミリ当量の水酸化カリウムの中和当量を持っていた。

II. 顔料分散液の製造：

A. 工程1：

次の材料を1000mLの円筒形ポリエチレン瓶に入れた。

200.0グラム 分散剤溶液

174.4グラム 15%水酸化カリウム

137.6グラム 脱イオン水

混合物をローラーミルで3～4時間混転し、次いで16～20時間磁気搅拌してわずかに濁った溶液を得た。

次の材料を1リッターのビーカーに添加した。

78.3グラム 脱イオン水

66.7グラム 中和した分散剤溶液

3.0グラム 15%水酸化カリウム

溶液を機械的に搅拌しながら20.0グラムのカーボンブラック顔料、FW 18(Degussa Corp., Ridgefield Park, NJ 07660)を少しづつ添加した。搅拌を30分間継続した。次にこの内容物をElliott Mfg. Co. Inc., Bensenville, IL 60106に洗浄液としてさらに32グラムの脱イオン水と共に添加した。内容物を3500rpmで1時間混練した。収量は180.8グラムであった。pHは7.0であった。粒度はBrookhaven BI-90粒子分析装置(Brookhaven Instruments Corp., Holtsville, NY 11742)で測定して198nmであった。

1013グラム 脱イオン水  
227グラム 水酸化カリウムペレット  
15分間搅拌して完全に溶液にした。これに次の物を逐次添加した。

7627グラム 脱イオン水

1900グラム Iに記述した樹脂溶液

混合物を2時間搅拌して中和を完了し、これは酸基理論量の78%であった。

これに次の物を搅拌しながら1時間かけて添加した。

1900グラム Degussaカラーブラック FW 18(Degussa Corp., Allendale, NJ, 07401)

搅拌を30分間継続した。この時次の物を添加した。

6333グラム 脱イオン水

搅拌を15分間継続して10%の顔料及び5%の分散剤を含むスラリーを得た。この混合物を5枚の円板を備え、0.8mmのガラスピースを90%容量充填した1.4リッターのDynomill®メディアミル(Chicago Boiler Co., Lincolnshire, IL 60669)に移した。このプレミックスを144秒/8液量オンスの割合及び14メーター/秒の先端速度で7回通過させて処理した。

III. インキの製造

A. Liponic EG-1及びヒドロキシビバリルヒドロキシビ

特表平6-504576 (14)

4.7g ジエチレングリコール (Aldrich Chemical Co., Inc., Milwaukee, WI 53233)  
0.95g Silvet® L-77 (Union Carbide Co., Stamford, CT)

この溶液を、磁気搅拌機で速やかに搅拌している35.0%の顔料分散液(IIa.)にピュレットから滴加した。

C. Liponic SO-20及びヒドロキシビバリルヒドロキシビパレート

次の成分を透明な溶液が得られるまで磁気搅拌して溶液をつくった。

61.2g 水

1.8g Liponic EG-1 (Lipo Chemicals Co., Paterson, NJ 07504)

1.9g ヒドロキシビバリルヒドロキシビパレート (Eastman Chemical Products, Inc., Kingsport, TN, 37662)

この溶液を、磁気搅拌機で速やかに搅拌している35.0%の顔料分散液(IIb.)にピュレットから滴加した。

Liponic EG-1の濃度を1.9%から19%まで変化させた。

D. Liponic EG-1、ジエチレングリコール及びSilvet® L-77

次の成分を透明な溶液が得られるまで磁気搅拌して溶液をつくった。

54.6g 水  
4.7g Liponic EG-1

のパッチの左側の上部及び下部で二組の濃度値を測定して求めた。2つの数値の差を試験配合物の拡散又は膜形成性能を評価するために使用する。各パッチの上部及び下部を組々に平均して表Iに示す光学濃度値が得られた。

表 I

| 試料    | 補助溶剤%                  | 光学濃度 |      |       | 差 |
|-------|------------------------|------|------|-------|---|
|       |                        | (顶部) | (底部) | 差     |   |
| III A | Liponic EG-1 1.9% (対照) | 1.17 | 1.07 | -0.10 |   |
|       | Liponic EG-1 3.8% (対照) | 1.21 | 1.14 | -0.07 |   |
|       | Liponic EG-1 5.7%      | 1.22 | 1.19 | -0.03 |   |
|       | Liponic EG-1 7.6%      | 1.22 | 1.19 | -0.03 |   |
|       | Liponic EG-1 9.5%      | 1.18 | 1.15 | -0.03 |   |

第2回目の試験での結果が得られた。

|       |                        |      |      |       |
|-------|------------------------|------|------|-------|
| III A | Liponic EG-1 3.8% (対照) | 1.08 | 1.01 | -0.07 |
|       | Liponic EG-1 4.7%      | 1.18 | 1.17 | -0.01 |
|       | Liponic EG-1 10.0      | 0.76 | 0.77 | +0.01 |
| III B | Liponic EG-1           | 1.14 | 1.15 | +0.01 |
| III C | Liponic SO-20          | 1.17 | 1.16 | -0.01 |

均一な光学濃度はおよそLiponic EG-1 3.8~4.7%の範囲の値で得られる。9.5%より上の濃度においては絶対光学濃度は希釈効果により減少するが、均一性はすぐれた状態に保たれる。

B. 分散安定性:

分散安定性は各々が-20°Cで4時間及び60°Cで4時間

からなる4つの温度循環にインキ試料をかけることにより得られた。粒度は温度循環にかける前後においてBrookhaven BI-90(Brookhaven Instruments Corp., Holtsville, NY 11742)を使用して測定した。データを表IIに示す。

表 II

| 試料    | 粒度の変化             |     |
|-------|-------------------|-----|
|       | デルタナノメーター         | Ons |
| III A | Liponic EG-1 1.9% | 0ns |
|       | Liponic EG-1 3.8% | 7   |
|       | Liponic EG-1 5.7  | 8   |
|       | Liponic EG-1 7.6  | -2  |
|       | Liponic EG-1 9.5  | -3  |

このインキは十分な光学濃度及びすぐれた文字解像とエッジの鮮さを持ち、すぐれた印刷品質を與える。

国際調査報告

International Application No. PCT/US 92/09634

|   |  |                                    |
|---|--|------------------------------------|
| I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (In seven Classification symbols used, below)   |  |                                    |
| Advertising in International Patent Classification (IPC) or in Int'l Patent Classification and IPC Int.C1. 5 C00D11/00  |  |                                    |
| II. FILING INFORMATION  |  |                                    |
| Name of Document Examiner   |  |                                    |
| Classification System   | Description System   |                                    |
| Int.C1. 5   | C09D   |                                    |
| Documentation Required after Date of National Examination<br>in the Examinor's and Examination Unit (and not in the Patent Office)  |  |                                    |
| III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT  |  |                                    |
| Category <sup>a</sup>   | Character of Document, if any, References, where appropriate, of the relevant paragraph(s) | Statement in Character of Document |
| A   | US-A-4 184 881 (BRADLEY T. EDWARD)<br>22 January 1980<br>see claim 1; example 1            | I                                  |
| A   | GB-A-2 199 041 (CANON KABUSHIKI KAISHA)<br>29 June 1988                                    | I                                  |
| <small><sup>a</sup> Special categories of cited documents:</small><br><small>* A document containing a disclosure of the art which is not considered to be of particular relevance to the invention.</small><br><small>* B A document which has not been published at or after the international filing date.</small><br><small>* C A document which is a prior disclosure or priority document or which contains information which may be of interest to the examination of the application.</small><br><small>* D A document containing a disclosure of the art which is not considered to be of particular relevance to the invention.</small><br><small>* E A document containing a disclosure of the art which is not considered to be of particular relevance to the invention.</small><br><small>* F A document containing a disclosure of the art which is not considered to be of particular relevance to the invention.</small><br><small>* G A document containing a disclosure of the art which is not considered to be of particular relevance to the invention.</small><br><small>* H A document containing a disclosure of the art which is not considered to be of particular relevance to the invention.</small><br><small>* I A document containing a disclosure of the art which is not considered to be of particular relevance to the invention.</small><br><small>* J A document containing a disclosure of the art which is not considered to be of particular relevance to the invention.</small><br><small>* K A document containing a disclosure of the art which is not considered to be of particular relevance to the invention.</small><br><small>* L A document containing a disclosure of the art which is not considered to be of particular relevance to the invention.</small><br><small>* M A document containing a disclosure of the art which is not considered to be of particular relevance to the invention.</small><br><small>* N A document containing a disclosure of the art which is not considered to be of particular relevance to the invention.</small><br><small>* O A document containing a disclosure of the art which is not considered to be of particular relevance to the invention.</small><br><small>* P A document containing a disclosure of the art which is not considered to be of particular relevance to the invention.</small><br><small>* Q A document containing a disclosure of the art which is not considered to be of particular relevance to the invention.</small><br><small>* R A document containing a disclosure of the art which is not considered to be of particular relevance to the invention.</small><br><small>* S A document containing a disclosure of the art which is not considered to be of particular relevance to the invention.</small><br><small>* T A document containing a disclosure of the art which is not considered to be of particular relevance to the invention.</small><br><small>* U A document containing a disclosure of the art which is not considered to be of particular relevance to the invention.</small><br><small>* V A document containing a disclosure of the art which is not considered to be of particular relevance to the invention.</small><br><small>* W A document containing a disclosure of the art which is not considered to be of particular relevance to the invention.</small><br><small>* X A document containing a disclosure of the art which is not considered to be of particular relevance to the invention.</small><br><small>* Y A document containing a disclosure of the art which is not considered to be of particular relevance to the invention.</small><br><small>* Z A document containing a disclosure of the art which is not considered to be of particular relevance to the invention.</small> |  |                                    |
| IV. CERTIFICATION   |  |                                    |
| Date of the Above-mentioned Committee of the International Search   | Date of Meeting of the International Search Report   |                                    |
| 22 FEBRUARY 1993  | 10. 03. 93   |                                    |
| International Searching Authority   | Examiner of Abstracted Office  |                                    |
| EUROPEAN PATENT OFFICE  | CATURLA VICENTE V.   |                                    |

Form PCT/ISA/02 (Serial No. 1001) (January 1986)

This document lists the patent documents related to the subject matter described in the above-mentioned International Search report.  
The numbers are as recorded in the European Patent Office (EPO).  
The European Patent Office is to be very liable for some particular which are clearly given for the purpose of information. 22/02/93

| Patent document cited in search report | Publishing date | Patent family number(s)  | Publishing date  |
|--|-----------------|--|--|
| US-A-4184881                           | 22-01-80        | CA-A- 1126429  | 22-06-82   |
| GB-A-2199041                           | 29-06-88        | JP-A- 63132083<br>JP-A- 63132082<br>DE-A,C 3739951<br>US-A- 4453036<br>US-A- 5224718 | 04-06-88<br>04-06-88<br>01-06-88<br>01-03-89<br>23-06-92 |

For more details about this search, see Official Journal of the European Patent Office, Vol. 12/93

## フロントページの続き

(72)発明者 ユー, ヤング・スー

アメリカ合衆国カリフォルニア州 94022.  
ロスアール トウス. カシータウエイハイ  
ウェイ486

【公報種別】特許法第17条第1項及び特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成8年(1996)11月5日

【公表番号】特表平6-504576

【公表日】平成6年(1994)5月26日

【年通号数】

【出願番号】特願平5-508771

【国際特許分類第6版】

C09D 11/00 PSZ

【F1】

C09D 11/00 PSZ 8830-4J

予 横 桥 正 吉

平成8年6月10日

特許庁長官 清川 佐二 殿

## 1. 事件の表示

平成5年特許第508771号

## 2. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 アメリカ合衆国デラウェア州 19898、ワイルミントン、マーケットストリート1007

名称 イー・アイ・デュポン・ドゥ・ヌムール・アンド・カンパニー

## 3. 代理人

住所 東京都千代田区麹町一丁目10番地(麹町広洋ビル)  
電話 (3261) 2022氏名 (8173) 高木 千晶  
(外2名)

## 4. 補正命令の日付(自発)

## 5. 補正の対象

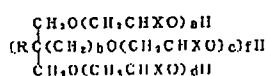
請求の範囲

## 6. 補正の内容

請求の範囲を別紙のとおり補正します。

## 請求の範囲

1. (a) 水性塗装漆料、
- (b) 塗料分散体又は染料: 及び
- (c) 25°Cで水100部中で少なくとも4.5部の水中の溶解度を持ち、そして一般式



(式中、

X = -H又は-CH<sub>3</sub>;R = -H、-CH<sub>3</sub>、-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>、-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>、又は-CH<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H;

b = 0又は1;

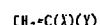
n + d + [(c + e)] = 2 ~ 100; 及び

$n = 1 \sim 6$ である)で表されるポリオール/アルキレンオキシドである補助溶剤からなる水性インクジェットインキ組成物であって、この場合前記補助溶剤はインクジェットインキ組成物の全重量に基づいて少なくとも4.5%の量存在するインキ組成物。

2. 塗料分散体が顔料と分散剤とからなる請求項1記載のインキ組成物。

3. 分散剤がポリマー分散剤である請求項2記載のインキ組成物。

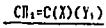
4. 分散剤がHD又はBABブロックポリマーであり、その中で(a)八セグメントは式

(式中、XはH又はCH<sub>3</sub>であり; そしてYはC(O)OR<sub>1</sub>、C(O)NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>又は

特表平6-504576

$\text{CH}_2=\text{C}(X)(Y_1)$ であり、式中、 $R_1$ は1~20個の炭素原子を持つアルキル、アリール、又はアルキルアリール基であり、そして $R_2$ 及び $R_3$ は水素又は1~9個の炭素原子を持つアルキル、アリール、又はアルキルアリール基である)のアクリルモノマーの親水性ホモポリマー又はコポリマーであり；前記Aセグメントは少なくとも300の数平均分子量を持ち、そして水不溶性であり；そして(b)Bセグメントは

(1) 式



(式中、XはII又は $\text{CH}_2$ であり；そして $Y_1$ は $\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{NR}_2R_3$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{OR}_2$ 、 $\text{NR}_2R_3$ 又は $\text{C}(\text{OR}_2)_2$ であり；式中、 $R_2$ 及び $R_3$ は水素又は1~9個の炭素原子を持つアルキル、アリール又はアルキルアリール基であり； $R_4$ は1~5個の炭素原子を持つアルキルジラジカルであり；そして $R_5$ は1~20個の炭素原子を持つアルキル基であり、そして場合により1つ又はそれより多いヒドロキシル又はエーテル基を含む)のアクリルモノマーの親水性ポリマー又はその塩；又は

(2) (1)のアクリルモノマーと式



(式中、X及びYはAセグメントで定義した置換基である)のアクリルモノマーとのコポリマーであり；前記Bセグメントは少なくとも300の数平均分子量を持ち、そして水溶性である請求項3記載の顕料添加インキ組成物。

5. 水性顕料基質が水と少なくとも1つの水溶性有機溶剤とからなる請求項1、2又は3のいずれか1項記載の顕料添加インキ組成物。

6. 水性顕料基質プラスボリオール/アルキレンオキシド結合物は30%

水//70%溶剤//ボリオール/アルキレンオキシド結合物混合物から92%水//8%溶剤//ボリオール/アルキレンオキシド結合物混合物までを含む請求項5記載の顕料添加インキ組成物。

